

特許協力条約

REC'D 22 SEP 2005

WIPO

PCT

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）
〔PCT36条及びPCT規則70〕

| | | |
|---|------------------------------------|---------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 TAY-PC-04 | 今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP2004/011893 | 国際出願日 (日.月.年) 19.08.2004 | 優先日 (日.月.年) 22.08.2003 |
| 国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ C08L61/06, C08J5/16, C08K7/02 //C08L61:06 | | |
| 出願人（氏名又は名称） 旭有機材工業株式会社 | | |

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a. 附属書類は全部で 9 ページである。

補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）

第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b. 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するデータを含む。（実施細則第802号参照）

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

第I欄 国際予備審査報告の基礎
 第II欄 優先権
 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 第IV欄 発明の單一性の欠如
 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 第VI欄 ある種の引用文献
 第VII欄 国際出願の不備
 第VIII欄 国際出願に対する意見

| | |
|--|------------------------------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 21.06.2005 | 国際予備審査報告を作成した日 07.09.2005 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 吉宗 亜弓 |
| | 4J 3130 |
| | 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

この報告は、_____語による翻訳文を基礎とした。
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査

PCT規則12.4にいう国際公開

PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

出願時の国際出願書類

明細書

第 1, 3, 4, 7 ページ、出願時に提出されたもの
第 2, 2/1, 5, 6, 8, 8/1, 9, 11 ページ*、21.06.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

請求の範囲

第 _____ 項、出願時に提出されたもの
第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
第 1-4 項*、21.06.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ 項*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

図面

第 1 ページ/図、出願時に提出されたもの
第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 振正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 10 ページ
 請求の範囲 第 5-7 項
 図面 第 _____ ページ/図
 配列表(具体的に記載すること)
 配列表に関するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した振正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その振正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

明細書 第 _____ ページ
 請求の範囲 第 _____ 項
 図面 第 _____ ページ/図
 配列表(具体的に記載すること)
 配列表に関するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

| | | | |
|-----------------|-------|-------|---|
| 新規性 (N) | 請求の範囲 | 1 - 4 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |
| 進歩性 (I S) | 請求の範囲 | 1 - 4 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |
| 産業上の利用可能性 (I A) | 請求の範囲 | 1 - 4 | 有 |
| | 請求の範囲 | | 無 |

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1 : JP 6-49159 A (住友デュレズ株式会社) 1994.02.22
 文献2 : WO 03/042267 A1 (旭有機材工業株式会社) 2003.05.22
 文献3 : JP 8-159244 A (住友ベークライト株式会社) 1996.06.21
 文献4 : JP 8-231859 A (昭和高分子株式会社, 大塚化学株式会社) 1996.09.10
 文献5 : JP 2002-220507 A (住友ベークライト株式会社) 2002.08.09
 文献6 : JP 2000-219796 A (フドー株式会社) 2000.08.08

文献1, 2には、フェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が10%以下、かつ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との分散比(M_w/M_n)が1.1～3.0であるノボラック型フェノール樹脂が記載されているが、該ノボラック型フェノール樹脂100質量部に対し、無機纖維状充填材として、ウオラストナイト350～800質量部と、ガラス纖維100～200質量部とを組み合わせて配合することは、国際調査報告で引用された上記いずれの文献にも記載されておらず、それが、当業者にとって自明であるとも認められない。

また、本願発明は、上記特定の無機纖維状充填材を配合することにより、熱衝撃性、耐熱水性、耐摩耗性に優れる成形材料が得られるという効果を発揮する。

したがって、請求の範囲1-4に係る発明は、新規性及び進歩性を有する。

機械的強度、更に用途によっては耐摩耗性などの特性を同時に満足するものが求められていた。

[0006] 特許文献1：特開平8-59769号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、以上のような問題点に鑑みなされたものであり、成形性、耐熱性、寸法精度及び機械的強度に優れたフェノール樹脂成形材料を提供することを目的とする。

[0008] また、本発明は、成形性、耐熱性、寸法精度及び機械的強度に優れると共に、更に耐摩耗性にも優れたフェノール樹脂成形材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を克服するために銳意研究した結果、フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量が少なく、かつ分子量分布の狭いノボラック型フェノール樹脂と無機充填材とを特定の割合で配合することによって、目的とする成形材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明のフェノール樹脂成形材料は、ゲル濾過クロマトグラフの面積法による測定でフェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が10%以下、かつゲル濾過クロマトグラフ測定による重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との分散比(M_w/M_n)が1.1～3.0であるノボラック型フェノール樹脂100質量部に対し、無機纖維状充填材450～900質量部を配合してなり、前記無機纖維状充填材がウォラストナイトとガラス纖維の組み合わせであって、ウォラストナイトの配合量が350～800質量部、ガラス纖維の配合量が100～200質量部であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明のフェノール樹脂成形材料は、成形性、耐熱性、寸法精度及び機械強度に優れている。したがって、この成形材料から得られる成形部品は、耐熱性及び寸法精度の要求される自動車部品をはじめとする各種金属製部品の代替化に好適に使用される。

[0012] 特に、無機充填材として繊維状充填材を配合した本発明のフェノール樹脂成形材料は、樹脂量低減にもかかわらず成形性が良好であり、耐熱性、寸法精度、機械的

ル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。

[0025] 環状エーテル類としては、例えば、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等が挙げられ、多価アルコール系エステルとしては、例えば、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル類等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

[0026] これらの中でも、メタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、1, 4-ジオキサンなどが特に好ましい。

[0027] 反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有し、かつ反応時に液体を呈するものであれば固体でも使用することができるし、またそれを単独で又は2種以上を併用してもよい。反応補助溶媒の配合量としては特に限定はされないが、フェノール類100質量部に対して5質量部以上、好ましくは10～200質量部である。

[0028] また、反応系中の水の量は、相分離効果、生産効率に影響を与えるが、一般的には質量基準で40%以下である。水の量が40%を超えると生産効率が低下する可能性がある。

[0029] また、フェノール類とアルデヒド類との反応温度は、相分離効果を高める上で重要であり、一般的には40℃～還流温度、好ましくは80℃～還流温度、より好ましくは還流温度である。反応温度が40℃未満であると反応時間が極めて長くなる上、低分子量成分の低減化ができない。なお、反応時間としては、反応温度、リン酸の配合量、反応系中の含水量などにより異なるが、一般的には1～10時間程度である。また、反応環境としては、常圧が好適であるが、本発明の特徴である不均一反応を維持するならば、加圧下又は減圧下で反応を行なってもよい。

[0032] また、本発明で用いられる無機纖維状充填材は特に限定されるものではなく、例えば、炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカのうちの纖維状のものを含め、ウォラストナイト(珪灰石)、チタン酸カリウムやホウ酸アルミ等の纖維状充填材、ピッチ系、PAN系などの各種カーボン纖維、アラミド纖維、ガラス纖維等を用いることができるが、耐摩耗性と耐熱性の向上という観点からウォラストナイト(珪灰石)を選択し、機械的強度と耐熱性向上及び耐摩耗性を低下させない観点からガラス纖維を選択し、両者を組合せることが好ましい。この組み合わせは、コストパフォーマンスの観点からも好ましい。

[0033] 無機纖維状充填材の配合量は、ノボラック型フェノール樹脂100質量部に対して450～900質量部、好ましくは600～800質量部であり、ウォラストナイトが350～800質量部、好ましくは450～700質量部、ガラス纖維が100～200質量部、好ましくは110～150質量部である。無機纖維状充填材が450質量部より少ないと樹脂量が増えることにより耐摩耗性の低下、線膨張係数が大きくなることにより急激な温度変化による熱衝撃性(耐熱性)が低下する傾向があり、900質量部より多くなると流動性が低下するため安定した成形性の確保が悪くなるという問題が生じてくるため好ましくない。

[0034] 本発明のフェノール樹脂成形材料には、所望により従来フェノール樹脂成形材料において慣用されている各種添加剤、例えば、ヘキサメチレンテトラミンなどの硬化剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛などの離型剤、酸化マグネシウムなどの硬化促進剤、カップリング剤、溶剤等を配合することができる。

[0035] 本発明のフェノール樹脂成形材料の製造方法は特に限定はされないが、加压ニ

ブチルケトンを完全に除去してノボラック型フェノール樹脂(1) 213.5部を得た。

[0040] [ノボラック型フェノール樹脂(2)の製造]

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、フェノールを193g、37質量%ホルマリンを142g ($F/P = 0.85$)、亜酸を0.97g (0.5%/ P) を仕込んだ後、徐々に還流温度(98~102°C)まで昇温して同温度で6時間縮合反応を行い、減圧濃縮してノボラック型フェノール樹脂(2) 199g (收率103%/ P)を得た。

[0041] [ノボラック型フェノール樹脂の特性]

得られたノボラック型フェノール樹脂の特性を下記の試験法により測定した。結果を表1に示す。

[0042] (I) 分散比

東ソー株式会社製ゲル濾過クロマトグラフSC-8020シリーズビルドアップシステム(カラム: G2000H_{x1}+G4000H_{x1}、検出器: UV 254 nm、キャリヤー: テトラヒドロフラン1ml/min、カラム温度: 38°C)測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)を求めて分散比(M_w/M_n)を算出した。

[0043] (II) フェノール類モノマー及びフェノール類ダイマーの含有量(%)

分子量分布の全面積に対するフェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの面積を百分率で表示する面積法によって測定した。

[0044] [表1]

| | ノボラック型フェノール樹脂(1) | ノボラック型フェノール樹脂(2) |
|-------------------|------------------|------------------|
| 数平均分子量(M_n) | 755 | 512 |
| 重量平均分子量(M_w) | 1227 | 3842 |
| 分散比(M_w/M_n) | 1.63 | 7.5 |
| フェノール類モノマーの含有量(%) | 0.3 | 9.1 |
| フェノール類ダイマーの含有量(%) | 3.3 | 8.4 |

[0045] <実施例1>

表2に示す様に、ノボラック型フェノール樹脂(1) 100部、無機纖維状充填材として、ウォラストナイト(巴工業製、ナイヤード400、基準纖維径: 7 μ m、

アスペクト比：4) 400部及びガラス繊維（日東紡績（株）製、基準繊維径：1
1 μ m、平均繊維長：3mm) 167部、ヘキサメチレンテトラミン16部、離型
剤その他15部を配合し均一混合した。その後、熱ロールにて均一に加熱混練して
シート状にし、冷却後パワーミルで粉碎しグラニュール状の成形材料を得た。

[0046] 得られた成形材料を以下の条件で射出成形し、JIS収縮試験片、JIS曲げ試験片（80×10×4mm）、摩耗試験用リング試験片を得た。

[0047] シリンダー温度：前85°C、後部40°C

金型温度：175°C

硬化時間：60秒

[0048] 得られた試験片について、210°C×20時間のアフターキュアを行い、以下の特性について評価を行った。その結果を表2に示す。

[0049] (1) 曲げ強度

JISK7203規格に準じて測定。

(2) 热衝撃性

図1に示す寸法・形状のピストンモデルを300°C×30分加熱し、取り出し後直ちに23°Cの水中に投入し、試験片の外観を確認し、これを5サイクル繰り返す。5サイクル後もクラックのないものを良好とする。

(3) 耐熱水性

JIS収縮試験片を80°C熱水中に500時間浸漬し、浸漬前との寸法変化率を測定する。

(4) 耐摩耗性

下記条件で試験を行い、摩耗試験用リング試験片と相手材の摩耗量を測定する。

試験荷重：60kg/cm²

試験速度：0.1m/s

試験時間：2時間

相手材質：FCD450

試験環境：ブレーキ油中（常温）

[0051] <実施例2、比較例1～3>

配合割合を表2に示すように変えた以外は実施例1と同様にして実施し、成形材料を製造し、評価した。結果を表2に示す。尚、比較例2については、ロール作業性が悪く、成形材料が得られなかった。

[0061] [表 2]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---------------------------------|------------------|---------|-------|------------------|------|------------------|
| 配 合 組 成 部 「 」 | ノボラック型フェノール樹脂(1) | 100 | 100 | — | — | 100 |
| | ノボラック型フェノール樹脂(2) | — | — | 100 | 100 | — |
| | ヘキサメチレンテトラミン | 16 | 15 | 16 | 16 | 16 |
| | ウォラストナイト | 400 | 750 | 200 | 400 | 200 |
| | ガラス繊維 | 167 | 100 | 100 | 167 | 100 |
| | ステアリン酸カルシウム | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | カーボンブラック | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | 酸化マグネシウム | 3 | — | 3 | — | 3 |
| ロール作業性 | | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 性 能 | 曲げ強度(Mpa) | 150 | 120 | 130 | — | 135 |
| | 熱衝撃性 | 良好 | 良好 | 1サイクルで クラック発生 | — | 1サイクルで クラック発生 |
| | 耐熱水性(%) | +0.03 | +0.02 | +0.18 | — | +0.17 |
| | 耐摩耗性 | 試験片(mg) | 3 | 2 | 12 | — |
| | 耗性 | 相手材(mg) | 1 | 0 | 4 | — |
| | | | | | | 6 |

[0062] 表 2 から明らかなように、実施例で得られたフェノール樹脂成形材料は耐熱性(耐熱衝撃性)、耐摩耗性、寸法精度、機械的強度のバランスに優れた特性を示した。

請求の範囲

[1] (補正後) ゲル濾過クロマトグラフの面積法による測定でフェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が10%以下、かつゲル濾過クロマトグラフ測定による重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との分散比(M_w/M_n)が1.1～3.0であるノボラック型フェノール樹脂100質量部に対し、無機繊維状充填材450～900質量部を配合してなり、前記無機繊維状充填材がウォラストナイトとガラス繊維の組み合わせであって、ウォラストナイトの配合量が350～800質量部、ガラス繊維の配合量が100～200質量部であることを特徴とするフェノール樹脂成形材料。

[2] (補正後) フェノール類モノマーとフェノール類ダイマーの合計含有量が5%以下であることを特徴とする請求項1に記載のフェノール樹脂成形材料。

[3] (補正後) 前記ノボラック型フェノール樹脂が、フェノール類と、フェノール類1モルに対して0.80モル以上1.00モル以下のアルデヒド類とを、フェノール類100質量部に対して5質量部以上のリン酸類の存在下で不均一系反応させて得られたものであることを特徴とする請求項1または2に記載のフェノール樹脂成形材料。

[4] (補正後) 請求項1～3のいずれかに記載のフェノール樹脂成形材料を成形してなることを特徴とする油潤滑下または水潤滑下で使用される樹脂製摺動部品。

[5] (削除)

[6] (削除)

[7] (削除)